

ARTICLE PRINCIPAL

RECOUVRANT EN PARTIE

La THESE de DOCTEUR INGENIEUR

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE PARIS

par

Monsieur Jean- Paul MARION

pour obtenir le grade de

DOCTEUR - INGENIEUR

Sujet de l'article principal :

HYDROBORATION DANS LA SERIE DU PHYTOL

Sujet de la Thèse:

ETUDES DANS LA SERIE DU PHYTOL

Soutenue le 14 Novembre 1970

devant la Commission d'Examen

Monsieur le Professeur A.KIRRMANN Président

Monsieur le Professeur P.CADIOT Examineur

Madame Y. BESSIERE- CHRETIEN Examineur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551520_0026

ARTICLE PRINCIPAL

RECOUVRANT EN PARTIE

La THESE de DOCTEUR INGENIEUR

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE PARIS

par

Monsieur Jean- Paul MARION

pour obtenir le grade de

DOCTEUR - INGENIEUR

Sujet de l'article principal :

HYDROBORATION DANS LA SERIE DU PHYTOL

Sujet de la Thèse:

ETUDES DANS LA SERIE DU PHYTOL

Soutenue le 14 Novembre 1970

devant la Commission d'Examen

Monsieur le Professeur A.KIRRMANN Président

Monsieur le Professeur P.CADIOT Examineur

Madame Y. BESSIERE- CHRETIEN Examineur

ARTICLE PRINCIPAL

STATION DE LA

LA THESE DE DOCTEUR EN SCIENCE

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR



LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

LA THESE DE DOCTEUR

N° 520. — Hydroboration dans la série du phytol,

par Yvonne BESSIÈRE-CHRÉTIEN et Jean-Paul MARION.

(Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5^e (*)).

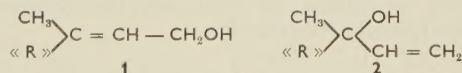
(Manuscrit reçu le 24.3.70.)

L'hydroboration-oxydation de dérivés fonctionnels α,β -éthyléniques est rarement simple. On étudie l'hydroboration de composés de la série du phytol : les organoboranes β -substitués qui se forment subissent des réactions d'élimination avec hydroboration ultérieure de l'hydrocarbure intermédiairement formé.

L'élimination est complète avec le bromure, l'acétate et le tosylate de phytyle, elle n'est complète qu'à température ambiante avec l'acide phyténoïque ou son ester méthylique. Avec le phytol ou le phyténal l'élimination est plus importante, dans les conditions expérimentales utilisées, avec le diisoamylborane qu'avec le diborane.

Les produits de la série du phytol **1** se rencontrent fréquemment dans la nature : ils sont à l'état libre (acétate de phytyle, isophytol, acide phytanique, phytane) ou font partie de molécules plus complexes (vitamine K₁, tocophérols, chlorophylle) (1). Des études spectrales ont permis de déterminer la structure *trans* de la double liaison du phytol mais peu d'études purement chimiques ont été effectuées avec ce composé (2). Avec le phytol **1** et l'isophytol **2**, nous venons de réaliser des transpositions de « type Claisen » et avons montré que la présence de la

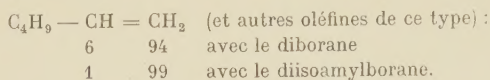
longue chaîne saturée n'avait pas d'influence sur la stéréochimie des réactions (3).



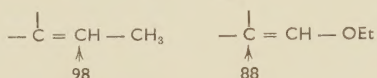
Nous étudierons ici l'hydroboration de dérivés de cette série par le diborane et le diisoamylborane. La présence en α de la double liaison d'un groupe plus ou moins électro-négatif et plus ou moins réactif avec ces boranes (alcool, acide et dérivés) rend l'étude intéressante par les réactions secondaires qui se produisent.

(*) Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au CNRS.

Dans le cas d'oléfines simples, de nombreux résultats, à la suite des travaux fondamentaux de BROWN (4), ont confirmé que l'atome de bore du diborane se fixe surtout sur le carbone le moins substitué ou le moins encombré de la double liaison. L'emploi du diisoamylborane, ou de tout autre organoborane encombré, accentue la sélectivité de l'hydroboration (5).

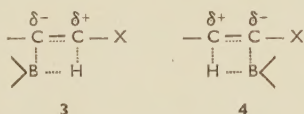


Par suite de l'influence électronique, l'adjonction d'une fonction en position vinylique ou allylique modifie profondément la direction de l'addition, jusqu'à l'inverser même complètement (6).

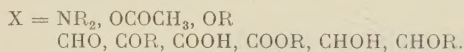


L'influence de différents substituants a souvent été signalée et des études systématiques ont principalement été effectuées par PASTO et par BROWN, sur des dérivés vinyliques ou allyliques, cycliques ou acycliques. Il est bon de résumer l'essentiel des résultats (6 à 16).

Si on admet l'état de transition à quatre centres, une fonction attirant les électrons favorisera l'état de transition 3 (8), c'est-à-dire donnera un organoborane α -substitué si X est lié à la double liaison par un hétéroatome, et un organoborane β -substitué si X est une fonction portée par un carbone.

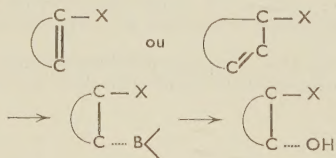


Nous limiterons la discussion aux organoboranes β -substitués qui constituent partie ou totalité des produits d'hydroboration des dérivés suivants :

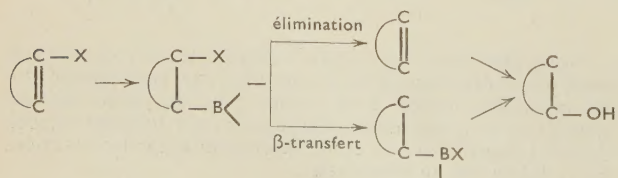


Série cyclique.

Lorsqu'il s'agit d'un dérivé cyclique, l'organoborane β -substitué obtenu de façon prépondérante est *trans*. Après oxydation, on obtient l'alcool correspondant :

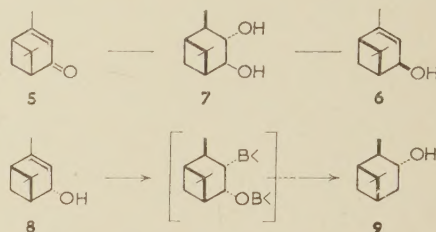


Si une petite quantité d'organoborane *cis*- β -substitué se forme, il y aura généralement élimination spontanée (et/ou β -transfert) conduisant, après une nouvelle hydroboration, à un alcool simple (12, 15, 16) :



Ainsi les énamines donnent des *trans*-aminoalcools (17), les éthers d'énols, des *trans*-alcoxyalcools (15); avec les acétates d'énols, il se forme des mélanges de *trans*-diols et d'alcools provenant de la *cis*-élimination (outre les réactions secondaires de l'organoborane α -substitué) (18).

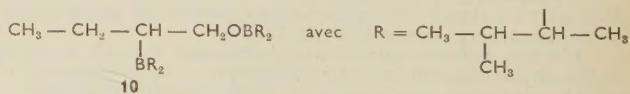
Dans le cas des alcools ou des cétones α,β -éthyléniques, il en sera de même : on obtiendra surtout le *trans*-diol à partir du *trans*-borane-borate, et une petite quantité d'alcool à partir du dérivé *cis*, selon les processus déjà cités (19). Si des conditions stériques particulières sont imposées, la formation du *cis*-borane-borate suivie de *cis*-élimination peut devenir prépondérante. Par exemple, la verbénone 5 et le *cis*-verbénol 6 donnent le *trans*-diol 7, tandis qu'on isole presque uniquement l'isopinocampheol 9 à partir du *trans*-verbénol 8 (20).



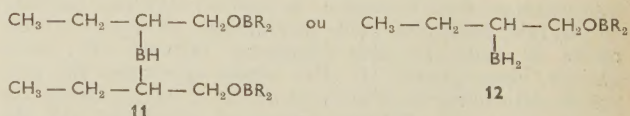
Il a été démontré que la *cis*-élimination est spontanée, mais que les dérivés *trans* peuvent subir une élimination catalysée par les acides ou les bases (14b), ou bien une élimination lente. Les dérivés halogénés représentent un cas particulier : la basicité du tétrahydrofurane suffit pour provoquer une *trans*-élimination qui n'est pas spontanée dans l'éther éthylique (21).

Série acyclique.

Les résultats obtenus en série acyclique sont plus complexes, les deux groupes pouvant en particulier, par suite de la libre rotation, se mettre dans des positions relatives favorables à la *cis*-élimination (11). L'élimination est complète en série butène-2 ylique dans le cas du chlorure et de l'acétate; avec le dérivé éthoxylé, il y a élimination lente à 0°, rapide déjà à température ambiante. L'alcool crotylique donne des résultats assez particuliers : l'action d'un excès de diborane à 0° sur l'alcool (ou le borate correspondant) conduit à l'alcool et au diol en quantités pratiquement équivalentes (butanol-1, 26 %; butanol-2, 2 %; butane diol-1,2, 38 %). L'élimination est de même ordre dans la réaction avec le diisoamylborane, le produit intermédiaire formé étant 10 :

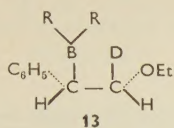


Par contre, si la fonction alcool est bloquée sous forme de diisoamylborinate, l'action ultérieure du diborane ne provoque pratiquement pas d'élimination, du moins à 0°.

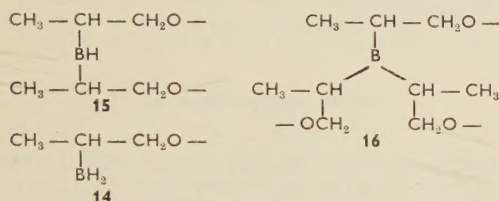


Les explications données pour interpréter quelques-uns des résultats observés en série acyclique sont parfois contradictoires. PASTO trouve l'élimination plus importante dans le cas de 13, si R = alcoyle que si R = D ou OR'; il attribue ceci moins à des effets stériques qu'aux charges

positives portées par l'atome de bore, plus grandes dans le cas d'un trialkoylborane que d'un monoalkoylborane (selon des calculs) (14b).



Par ailleurs, BROWN constate que la vitesse d'élimination est augmentée par la présence d'un excès de diborane dans l'hydroboration du borate d'allyle et de l'éther d'éthyle et d'allyle. L'excès de réactif permet la formation de dérivés où le bore porte un atome d'hydrogène au moins; en admettant (d'après 41) que R_3BH est acide de Lewis plus fort que R_3B (formé par addition de la quantité théorique de diborane), l'auteur estime que l'atome de bore de R_3BH doit réagir plus facilement avec l'oxygène nucléophile voisin (9).



réaction complète met en jeu des produits intermédiaires dont on ne connaît pas la nature exacte.

De plus, le groupe diisoamylborinate (OBR_2 dans **10**, **11**, **12**) ne s'éliminerait pas facilement (11). Donc,

— si, d'une part, $-BH_2$ ou $-BHR$ sont plus électrophiles que $-BR_2$,

— et si, d'autre part, $-OBHOR'$ et $-OB(OR')_2$ s'éliminent plus facilement que $-OBR_2$,

il est difficile de comprendre pourquoi il y a pratiquement autant d'élimination lorsque l'hydroboration de l'alcool crotylique est effectuée soit avec le diborane, soit avec le diisoamylborane **10**.

Des raisons d'encombrement stérique sont invoquées lorsque le diisoamylborinate de l'alcool crotylique est traité par le diborane, **11** ou **12** (11). Les deux substituants (borane et borinate) ne pourraient se mettre aisément dans la conformation *cis*, d'où une diminution de l'élimination. Cette explication devrait a priori être valable lorsque l'alcool est traité par le diisoamylborane **10**. Or l'élimination est importante dans ce cas.

Les résultats décrits pour l'hydroboration de composés ayant une double liaison en $\alpha-\beta$ d'une fonction sont donc très intéressants mais ne sont pas toujours expliqués. Les effets stériques et électroniques se composent, mais les effets électroniques sur un atome de bore ne sont pas bien définis.

Série du phytol.

En fait, cette réaction est lente, et l'élimination la moins complexe serait celle réalisée sur **14**; avec **15** et **16** la

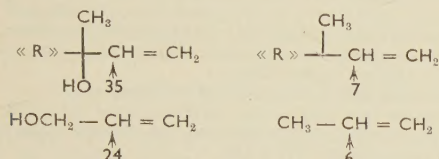
La position de la fonction par rapport à la double liaison trisubstituée est favorable à la formation d'organoboranes

Produit de départ	Produits isolés	B_2H_6			R_2BH		
		-20°	0°	$+25^\circ$	-20°	0°	$+25^\circ$
Phytène-1 17	Phytanol-2 25	7	7	8	5	6	6
	Phytanol-1 24	91	91	91	93	93	93
Bromure de phytyle 18 ...	Phytanol-2	8	8	8	6	6	7
	Phytanol-1	91	90	90	93	93	91
Acétate de phytyle 19 ...	Phytanol-2	4	6	6	3	3	4
	Phytanol-1	96	92	93	97	97	95
Tosylate de phytyle 20 ...	Phytanol-2	3	4	8	4	5	6
	Phytanol-1	75	87	91	54	75	93
Acide phyténoïque 21	Phytanol-2	3	4	8	2	2	4
	Phytanol-1	44	56	89	34	49	92
	Phytane diol-1,2 27	51	38	2	50	40	3
	Acide hydroxy-2 phytanoïque 30				5	1	
Phyténoate de méthyle 22 .	Phytanol-2	5	6	6	5	5	7
	Phytanol-1	65	64	91	73	72	90
	Phytane diol-1,2	12	18	1	3	6	
	Méthoxy-1 phytanol-2 32	18	10	2	17	14	2
	Hydroxy-2 phytanoate de méthyle 31	tr	tr		0,5	tr	
Phytol 1	Phytanol-2	2	5	4	1	4	5
	Phytanol-1	22	43	46	21	76	90
	Phytane diol-1,2	75	50	48	76	17	4
Phyténal 23	Phytanol-2	2	4	4	2	4	4
	Phytanol-1	19	42	43	29	72	90
	Phytane diol-1,2	78	52	50	66	22	5
Isophytol 2	Phytanol-3 26	2	2	3	1	1	2
	Phytanol-2	27	34	39	30	39	37
	Phytanol-1	1	1	1	1	1	1
	Phytane diol-2,3 29		0,5	0,5			
	Phytane diol-1,3 28	69	61	56	67	58	59

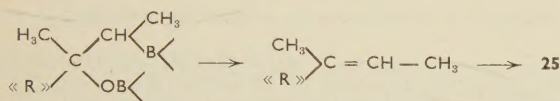
Un β -transfert dans le produit intermédiaire **35**, selon les mécanismes décrits par PASTO (15) conduirait également à **32**.

Isophytol 2.

En comparant les produits d'hydroboration de l'isophytol et du phytène-1, on constate l'influence de l'hydroxyle, comme dans le cas de l'alcool allylique comparé au propène :



Dans nos conditions d'expérience on n'isole pas ou très peu de phytane diol-2,3 **29** mais principalement le phytanol-2 provenant d'élimination avec hydroboration ultérieure :



Les résultats sont pratiquement identiques avec les deux réactifs.

En résumé, les hydroborations dans cette série donnent une proportion toujours notable d'élimination : elle est complète même à -20° avec le bromure, l'acétate et le tosylate de phytyle ; elle ne devient complète qu'à température ambiante avec l'acide phyténoïque et son ester méthylique ; avec le phytol et le phyténal, elle est complète à la température ambiante avec le diisoamylborane mais n'atteint que 50 % environ avec le diborane.

Quelques essais effectués en traitant le diisoamylborinate du phytol par le diborane à 0° ont donné le même pourcentage d'élimination qu'en traitant le phytol par un excès de diisoamylborane.

Les résultats obtenus avec le phyténoate de méthyle suggèrent une réaction complexe de la fonction ester.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les spectres IR ont été obtenus sur appareils Perkin-Elmer Infracord et 221. Les spectres RMN ont été enregistrés sur Varian A 60 en solution dans CDCl_3 ou CCl_4 , le TMS servant de référence interne et les déplacements chimiques étant exprimés en unités δ (ppm). Les spectres de masse ont été effectués avec un Varian MAT CH 7.

Les indices de réfraction ont été déterminés sur réfractomètre d'Abbe (Zeiss). Les pouvoirs rotatoires spécifiques ont été mesurés sur le produit pur en microcellules de 50 mm de long (polarimètre Zeiss).

La chromatographie en phase vapeur préparative (CPPV) et analytique (CPV) a été réalisée avec un Aerograph A 700, sur une colonne de « Pyrex » de 3 m de long, 0,8 cm de diamètre, remplie de Chromosorb W silanisé 60-80 mesh chargé de phase stationnaire OV₁ (silicone fourni par Applied Science Lab., P. O. Box, 440, State College PA). Gaz vecteur : hélium, débit 150 cm³/mn. Les indices de rétention (IK) sont déterminés en utilisant la méthode décrite par Kováts (23).

La phase siliconée OV 1 s'est montrée très inerte même à haute température (250-270°) alors que le Carbowax 20 M, SE 30 et DEGS testés à leur température maximale d'utilisation déshydratent les alcools en C_{20} . Le bromure, le tosylate et l'acétate de phytyle sont néanmoins décomposés en phytadiènes, mais cela ne nous a pas gênés dans nos déterminations ; l'absence de ces phytadiènes dans les produits de réaction prouvant que l'hydroboration est quantitative et conduit à des composés stables.

On a remarqué, lors de très faibles injections (1 μ l) de phytane

diols, qu'ils restaient en partie adsorbés ou étaient mal détectés à ce seul par le détecteur à conductibilité thermique. L'injection de 20 à 30 μ l a remédié à ce phénomène et a permis de retrouver les proportions déterminées par chromatographie sur colonne de Kieselgel.

La chromatographie sur colonne (CC) a été effectuée sur Kieselgel Merck. La chromatographie sur couche mince (CM) a été réalisée sur plaques de Kieselgel PF double fluorescence de 0,3 mm (KPF 3) ou 0,5 mm (KPF 5), ou sur plaques Merck (PM) fluorescentes à 254 nm. Éluants : S_1 , éther de pétrole (60-80°)- Et_2O 1/1 ; S_2 , toluène-éther de pétrole 1/1 ; S_3 , hexane-AcOEt 4/1. Après examen en UV (appareil Desaga Uvis) la révélation est faite par pulvérisation d'acide phosphomolybdique et étuvage 3 mn à 120° , ou de rhodamine B (solution à 2,5 % dans EtOH) avec examen UV. Un aérosol de vanilline (3 g dans 100 cm³ d'éthanol contenant 0,5 cm³ d'acide sulfurique) permet de révéler principalement les alcools et les aldéhydes avec des teintes caractéristiques (24).

Produits de départ.

Phytol 1 (Fluka, K and K).

$\text{Eb}_{0,1} = 132^\circ$. CPV (OV₁ 230°) : IK 2 095. CM (PM) : RF 0,44 (S_1) ; 0,41 (S_2).

RMN (CDCl_3) : $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$, 1,67 ; $-\text{CH}_2\text{OH}$, 4,15 (d, $J = 7$ Hz) ; $\text{C} = \text{CH}$, 5,42 (t large, $J = 7$ Hz).

Phytène-1 17 (25, 26).

$\text{Eb}_{0,2} = 123^\circ$. CPV (OV₁ 230°) : IK 1 780. Traces de phytène-2 éliminables par CPPV. CM (KPF 3) : RF 0,71 (S_1).

IR : 1 640, 990 et 910 cm⁻¹ ($\text{CH} = \text{CH}_2$).

RMN (CCl_4) : $\text{CH}_2 = \text{CH}$, 4,9 (m) ; $-\text{CH} = \text{CH}_2$, 5,67 (8, $J_{\text{cis}} = 7,5$ Hz, $J_{\text{trans}} = 17$ Hz ; $J_{\text{vic}} = 10$ Hz).

Bromure de phytyle 18.

Action de HBr ($d = 1,5$) sur le phytol (27), ou de PBr_3 dans la pyridine à -15° (28). $\text{Eb}_{0,02} = 135^\circ$. CPV : instable, conduit aux phytadiènes.

Acétate de phytyle 19.

Acétylation pyridinée de 1 (29) ou action de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ dans l'acétone sur 18 (30).

IR : 1 740 cm⁻¹ ($-\text{OCOCH}_3$) ; 1 670 cm⁻¹ ($\text{C} = \text{CH}$) ; 1 220, 1 020 cm⁻¹.

RMN (CCl_4) : $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$, 1,7 ; $\text{CH}_3 - \text{CO}$, 1,92 (s) ; $-\text{CH} - \text{CH}_2\text{O}$, 4,5 (d, $J = 7$ Hz) ; $-\text{CH} - \text{CH}_2$, 5,32 (t large, $J = 7$ Hz).

Tosylate de phytyle 20.

Action du chlorure de *p*-toluène sulfonyl sur le phytol, dans la pyridine à 0° (32, 33). Gomme visqueuse. CPV : décomposition en phytadiènes.

Phyténal 23.

Oxydation du phytol par MnO_2 (31, 26), $[\alpha]_D = -0,5^\circ$. CPV (OV₁ 235°) : IK 2 130. CM (PM) : RF 0,665 (S_1) ; (KPF 3) 0,71 (S_2). Révélation avec une solution de 0,2 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 200 cm³ d'éthanol contenant 2 cm³ d'acide chlorhydrique. CC : élution avec éther de pétrole (60-80°)- Et_2O 95/5.

RMN (CDCl_3) : $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}$ (trans), 2,15 (d, $J = 1$ Hz) ; $\text{C} = \text{CH}$, 5,87 (d de quadr. ; $J_{\text{CHO}} = 8$ Hz ; $J_{\text{CH}_3} = 1$ Hz) ; CHO , 9,98 (d, $J = 8$ Hz).

Acide phyténoïque 21.

Oxydation du *t*-phyténal par le nitrate d'argent (1). Rdt = 90 %. IR : bande large entre 3 300 et 2 500 cm⁻¹ (COOH) ; 1 700 cm⁻¹ (COOH) ; 1 650 cm⁻¹ ($\text{C} = \text{CH}$) ; 1 250 cm⁻¹.

RMN (CCl_4) : $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$, 2,17 ; $\text{C} = \text{CH}$, 5,65.

Phyténoate de méthyle 22.

Estérification de 21 au diazométhane ou application de la méthode de COREY (34) : phyténal + NaCN + MnO_2 + CH_3COOH dans le méthanol à 20° pendant 12 h (les rendements sont de 80 % avec des quantités ne dépassant pas 0,1 g). $[\alpha]_D = -1,2^\circ$. CPV (OV₁ 250°) : IK 2 155.

IR : 1 720 cm⁻¹ (ester) ; 1 640 cm⁻¹ ($\text{C} = \text{CH}$) ; 1 220 et 1 150 cm⁻¹. RMN (CCl_4) : $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}$ (trans), 2,12 (d, $J = 1$ Hz) ; COOCH_3 , 3,57 (s) ; $\text{C} = \text{CH}$, 5,58 (large).

Isophytol 2 (Koch Light Lab.).

$E_{b_{0,02}} = 118^\circ$. $[\alpha]_D = 0^\circ$. *CPV* (OV_1 230°): IK 1 940. *CM* (KPF 3): RF 0,71 (S_1).
RMN (CCl_4): $CH_2 = CH$, 5,02 (7-8, $J_{cis} = 10$ Hz, $J_{trans} = 17$ Hz, $J_{gem} = 2$ Hz); $CH = CH_2$, 5,85 (q, $J_{cis} = 10$ Hz, $J_{trans} = 17$ Hz).

*Produits préparés pour référence.**Phytène-2.*

Action de l'amidure de sodium sur le phytol (2c). *CPV* (OV_1 235°): IK 1 800. *CC*: élution à l'éther de pétrole (60-80°).
IR: 1 670, 815 cm^{-1} .

Phytadiènes.

A partir du phytol (35), ou à partir de l'oxalate de phytyle (36), $E_{b_2} = 187^\circ$. *CPV* (OV_1 250°): IK 1 850 et 1 870; (SE 30, 217°): IK 1 880 pour « R » — $C(CH_3)CH = CH_2$ et IK 1 920 pour « R » — $CH = C(CH_3)CH = CH_2$. *CC* sur alumine élution à l'éther de pétrole.

IR: 990, 905 et 890 cm^{-1} .

Phytanol-1 24.

Hydrogénation du phytol (2 at.) sur Ni Raney (37). $E_{b_1} = 140^\circ$. $n_D^{25} = 1,453$. *CPV* (OV_1 250°): IK 2 080. *CM* (PM): RF 0,57 (S_1), (KPF 3): RF 0,38 (S_1). (PM): RF dinitrobenzoate, 0,73 (S_1).

IR: 3 300, 1 050 cm^{-1} .

RMN (CCl_4): $CH_2 - CH_2OH$, 3,55 (t, $J = 6,5$ Hz).

Phytanol-3: hydrogénation de l'isophytol 2 sur Ni-Raney. $n_D^{25} = 1,452$. *CPV* (OV_1 270°): IK 1 985. *CM* (PM): RF 0,65 (S_1).

Phytane diol-1,2 27.

L'époxyde du phytol, obtenu par action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur le phytol en solution étherée à 0°, est hydrogéné en milieu acide (H_2 , 2 at, 5 h). $E_{b_2} = 185^\circ$. $n_D^{25} = 1,461$. *CPV* (OV_1 250°): IK 2 290. *CM* (KPF 3): RF 0,15 (S_1).

IR: 3 300, 1 050 et 1 010 cm^{-1} ; (sol. très diluée: 3 640, 3 590 cm^{-1}).

RMN (CCl_4): $CHOH$ et CH_2OH , 3,45 (large).

Phytane diol-1,3 28.

L'époxyde de phytol est traité par $LiAlH_4$. $E_{b_{0,2}} = 190^\circ$. *CPV* (OV_1 250°): IK 2 265. *CM* (KPF 5): RF 0,14 (S_1).

IR: 3 300, 1 140 et 1 060 cm^{-1} (solution très diluée dans CCl_4 : 3 635, 3 615 et 3 540 cm^{-1}).

RMN (CCl_4): $CH_2 - CH_2OH$, 3,75 (t, $J = 6,5$ Hz).

Marsu (38) décrit l'utilisation de ce diol dans la synthèse de l' α -tocophérol et de la vitamine K. Il le prépare en réduisant avec $LiAlH_4$ l'hydroxy-3 phytanoate de méthyle (39).

Phytanoate de méthyle.

Oxydation du phytanol-1 24 avec MnO_4K , suivie d'estérification au diazométhane. $E_{b_{0,04}} = 112^\circ$, $n_D^{25} = 1,445$.

IR: 1 740 cm^{-1} .

Hydroboration-oxydation du phytol.

Les réactions à -20 , 0 et $+25^\circ$ sont conduites de la même manière sur les composés étudiés.

a) Diborane.

10 g (0,034 mole) de phytol en solution dans le tétrahydrofurane (THF) fraîchement distillé sont traités à 0° par un courant de diborane (en excès) produit par la réaction de 24,8 g (0,175 mole) d'éthérate de trifluorure de bore sur 3,9 g (0,1 mole) de borohydrure de sodium en suspension dans 100 cm^3 de THF à ébullition. L'appareil est maintenu sous un lent courant d'azote. A la suite du ballon réactionnel, on place un flacon contenant de l'acétone pour détruire le diborane n'ayant pas réagi. L'addition de diborane est faite en 2 h et le mélange réactionnel laissé au repos 8 h.

L'oxydation des boranes formés est faite par action de soude 3 N (45 cm^3) et d'eau oxygénée à 30 % (45 cm^3). Après 8 h, on extrait à l'éther, lave avec une solution aqueuse de sulfite de sodium pour éliminer l'eau oxygénée restant. On sèche sur sulfate de sodium et distille l'éther. On obtient 10,3 g d'huile incolore. On contrôle l'absence de produits contenant du bore.

b) Diisocamylborane.

3,5 g (0,025 mole) d'éthérate de trifluorure de bore sont ajoutés à la suspension de 0,51 g (0,0135 mole) de borohydrure de sodium

dans le THF (30 cm^3) à ébullition. Le diborane formé se dégage dans la solution de 0,47 g (0,0067 mole) de méthyl-2 butène-2 dans 50 cm^3 de THF à 0°. Après 1 h 30, on ajoute une solution de 0,45 g de phytol dans 10 cm^3 de THF.

Méthoxy-1 phytanol-2 32.

Préparation de l'éther d'énol du phytanal:

Dans 50 cm^3 de méthanol, on met 1 g de phytanal, 1,5 g d'orthoformate de méthyle (excès) et 0,5 g de nitrate d'ammonium. On chauffe 1 h à reflux, on laisse une nuit à température ambiante. On filtre et on traite avec de la pyrrolidine. On évapore à sec, on dilue, extrait à l'éther et sèche sur carbonate de potassium. L'acétal chauffé dans la pyridine en présence d'acide phosphorique à reflux pendant 2 h donne l'éther d'énol.

Hydroboration-oxydation de l'éther d'énol:

Nous n'avons pas fait l'étude systématique de cette réaction. A 0°, dans la réaction avec le diborane, on isole 56 % de l'hydroxy-éther. *CPV* (OV_1 250°): IK 2 180.

IR: 3 450, 1 110 cm^{-1} .

RMN (CCl_4): CH_2O —, 3,33 (s); $CHOH - CH_2O$, vers 3,4 (massif entourant le singulet du méthoxyle).

Séparation et identification des produits (de manipulation a).

Le mélange réactionnel est analysé par *CPV* puis fractionné par *CPPV* (OV_1 250°, injections de 20 à 30 μ l) d'une part, par *CC* d'autre part, les fractions d'élution étant contrôlées par *CPV*. Le phytol 1 conduit ainsi à un mélange de trois substances (voir tableau).

Sur colonne, le mélange CH_2Cl_2 — Et_2O 1/1 élue 2,4 g de phytanols et l'éthanol 7,4 g de phytane diol-1,2 27. Les phytanols isomères ne sont bien séparés que par *CPPV*, ou par *CM* préparative: le phytanol-1 est élué en second. Le phytane diol-1,2 est pur par *CC*. On vérifie que les proportions trouvées sont proches de celles obtenues par comparaison des surfaces des pics en *CPV*.

Phytanol-2 25.

$E_{b_2} = 146^\circ$. $[\alpha]_D = 0^\circ$. $n_D^{20} = 1,452$. *CPV* (OV_1 250°): IK 2 020. *CM* (PM): RF 0,61 (S_1).

IR: 3 350, 1 100 cm^{-1} .

RMN (CCl_4): $CH - CHOH - CH_3$, vers 3,6 (large).

L'oxydation chromique de cet alcool donne une méthylcétone: *CPV* (OV 270°): IK 1 940.

IR: 1 715 cm^{-1} .

Phytanol-1 24.

Identique au produit de référence.

Oxydé par MnO_4K en présence de Na_2CO_3 , cet alcool donne un acide qui, avec le diazométhane, conduit à un ester identique au phytanoate de méthyle.

Phytane diol-1,2 27.

Identique au produit de référence.

Par oxydation au tétracétate de plomb ou avec l'acide periodique, on obtient un aldéhyde: *CPV* (OV_1 270°): IK 1 865. *CM* (PM): RF 0,83 (S_1).

RMN (CCl_4): « R » — $CH(CH_3)CHO$, 9,55 (d, $J = 1,5$ Hz).

SM: 282 (264, 240).

Semicarbazone, $F = 272^\circ$.

Analyse $C_{20}H_{41}N_3O$: Calc. %: C 70,80 H 12,09 N 12,39
 Tr. : 70,90 12,15 12,33.

Les phytanols-1 et 2, le phytane diol-1,2 dont les seuls produits isolés après hydroboration du phytène-1, du bromure, de l'acétate et du tosylate de phytyle, du phytol et du phyténal.

*Hydroboration-oxydation de l'acide phyténolique.**Acide hydroxy-2 phytanoïque 30.*

Ce produit a été isolé par *CPPV* du produit de réaction de l'acide phyténolique avec le diisocamylborane à -20° . $n_D^{20} = 1,462$. Étant donné la faible quantité de produit isolée, nous avons attribué cette structure d'après:

CPV (OV_1 250°): IK 2 480 (très élevé).

IR: 3 420 cm^{-1} (OH); bande large de 3 100 à 2 700 cm^{-1} (COOH); 1 710 cm^{-1} (COOH).

RMN ($CDCl_3$): $CH - CHOH$, 3,6; OH et COOH, 11,3.

Hydroboration du phyténoate de méthyle.

Méthyry-1 phytanol-2 32.

Identique au produit de référence. Il est élué par CC en même temps que le diol-1,2 puis isolé par CPPV. Il est oxydé en cétone « R » — $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} - \text{CH}_2\text{OCH}_3$. SM: 326 (312).

IR: 1 710, 1 200 et 1 100 cm^{-1} .

RMN (CCl_4): CH_3O , 3,4 (s); OCH_2CO , 3,87 (s).

Hydroxy-2 phytanoate de méthyle 31.

Ces traces de produits sont éluées par CC en même temps que le diol-1,2, puis séparées par CPPV. CPV (OV_1 250°): IK 2 240.

IR: 1 740 cm^{-1} .

RMN (CCl_4): COOCH_3 , 2,8; CHOH , 3,67.

Hydroboration-oxydation de l'isophytol.

Le mélange réactionnel est chromatographié sur colonne de Kieselgel. Le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Et}_2\text{O}$ 2/1 élue les phytanols, puis l'éther ou l'alcool, élue le diol-1,3.

Phytanol-2 25.

Identique au produit isolé en faible proportion après l'hydroboration du phytol.

Phytane diol-1,3 28.

Identique au produit de référence.

Ce diol est scindé à chaud en milieu sulfurique, selon (40) et donne une oléfine (IR 1 645 cm^{-1}). Cette scission est caractéristique d'un diol-1,3 méthylé en position 3.

Phytane diol-2,3 29.

Dans la chromatographie, un petit pic précède celui du phytane diol-1,3. On a isolé des traces par CPPV. Ce produit a été oxydé par le tétracétate de plomb. La méthylcétone obtenue (IR 1 710 cm^{-1}) donne une semicarbazone, F = 66°. La cétone obtenue par ozonolyse du phytol « R » — $\text{CO} - \text{CH}_3$ donne une semicarbazone, F = 66°. Il n'y a pas d'abaissement du point de fusion du mélange.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. W. K. BURRELL, R. F. GARWOOD, L. M. JACKMANN, E. OSKAY et B. C. L. WEEDON, *J. chem. Soc. (C)*, 1966, p. 2144, et références citées.
- (2) a) P. KARRER et K. S. YAP, *Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 639; — b) L. M. JACKMANN, R. RUEGG, G. RYSER, C. VON PLANTA, U. GLOOR, H. MAYER, P. SCHUEDEL, M. KOFLER et O. ISLER, *Helv. chim. Acta*, 1965, **48**, 1332; — c) A. BHATI, *Perfumery and Essential Oil Record*, 1966, **57**, 563.
- (3) J. P. MARION et Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN, *Chimia*, 1970, **24**, 72.
- (4) H. C. BROWN, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, Inc., New York, N.Y., 1962.
- (5) H. C. BROWN et G. ZWEIFEL, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 1241.
- (6) H. C. BROWN et R. L. SHARP, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 2915.
- (7) H. C. BROWN et K. A. KEBLYS, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 1791.
- (8) H. C. BROWN et K. A. KEBLYS, *ibid.*, 1795.
- (9) H. C. BROWN et O. J. COPE, *ibid.*, 1801.
- (10) H. C. BROWN et M. K. UNNI, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 2902.
- (11) H. C. BROWN et R. M. GALLIVAN JR, *ibid.*, p. 2906.
- (12) H. C. BROWN et E. F. KNIGHTS, *ibid.*, 4439.
- (13) H. C. BROWN et E. F. KNIGHTS, *Israel J. Chem.*, 1968, **6**, 691 (*Chem. Abstr.*, 1969, **70**, 256).
- (14) a) D. J. PASTO et R. SNYDER, *J. org. Chem.*, 1966, **31**, 2773; — b) 2777.
- (15) D. J. PASTO et C. C. CUMBO, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 4343.
- (16) D. J. PASTO et J. HICKMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 4445.
- (17) J. W. LEWIS et A. A. PEARCE, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2039; — I. J. BOROWITZ et G. J. WILLIAMS, *J. org. Chem.*, 1967, **32**, 4157.
- (18) L. CAGLIOTI, G. CAINELLI, G. MAINA et A. SELVA, *Gazz. chim. Ital.*, 1962, **92**, 309; — A. HASSNER, R. E. BARNETT, P. CATSOULACOS et S. H. WILEN, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 2632. — A. SUZUKI, K. OHMORI et M. ITOH, *Tetrahedron*, 1969, **25**, 3707.
- (19) J. KLEIN et E. DUNKELBLUM, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 6047; *Tetrahedron*, 1968, **24**, 5701.
- (20) Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2182; — Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE et G. BOUSSAC, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 4728.
- (21) S. J. CRISTOL, F. P. PARUNGO et D. E. FLORDE, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 2870.
- (22) a) LI-SIN TAI et CHANG-TAO CHIEN, *K'o Hsueh T'ung Pao*, 1963, p. 567 (*Chem. Abstr.*, 1964, **60**, 2741); — b) LI-SIN TAI et CHANG-TAO CHIEN, *Hua Hsueh Hsueh Pao*, 1965, **31**, 370; — c) CHANG-TAO CHIEN, CHANG-CHING HSIEH et LI-SIN TAI, *ibid.*, 376 (*Chem. Abstr.*, 1966, **64**, 8022).
- (23) E. SZ. KOVÁTS, *Helv. chim. Acta*, 1958, **41**, 1915.
- (24) L. EKKERT, *Pharmaz. Zentralhall für Deutschl.*, 1968, **69** (19), 289; — M. FELENNBERG, *Schweiz Mitt. Geb. Lebensmittel unters. und Hygiene*, 1909, **1**, 311.
- (25) R. WILLSTÄTTER, *Ann. Chemie*, 1907, **354**, 240.
- (26) L. I. SMITH et G. A. BOYACK, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 2693.
- (27) I. G. FARBER IND, Schw. Pat. 216939.
- (28) F. HOFFMANN LA ROCHE, Schw. Pat. 203135.
- (29) E. KNOBLOCH, *Coll. czech. chem. Comm.*, 1958, **23**, 36.
- (30) P. MESNARD et M. BERTUCAT, *Bclg. Chem. Ind.*, 1963, **2**, 146.
- (31) M. HARFENIST, A. BAVLEY et W. A. LAZIER, *J. org. Chem.*, 1954, **19**, 1608.
- (32) R. S. TIPSON, *J. org. Chem.*, 1944, **9**, 235.
- (33) F. DRAHOWZAL et D. KLAMANN, *Monatshefte für Chem.*, 1951, **82**, 452.
- (34) E. J. COREY, N. W. GILMAN et B. E. GANEM, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 5616.
- (35) A. BHATI, *Perf. and essent. Oil Rec.*, 1963, **54**, 376.
- (36) E. KNOBLOCH, F. JANČÍK, V. JANATO, E. K. KRAUS, D. NĚMCOVÁ et Z. BACÍK, *Chem. Listy*, 1957, **51**, 1379; (*Chem. Abstr.*, 1957, **51**, 15890).
- (37) E. JELLUM, *Acta Scand.*, 1966, **20**, 2535.
- (38) M. MATSUI et S. KITAMURA, *Agr. biol. Chem.*, Tokyo, 1965, **29**, 978.
- (39) M. MATSUI et S. KITAMURA, Japan Pat. 7309, 1962; (*Chem. Abstr.*, 1963, **58**, 13794).
- (40) H. E. ZIMMERMAN et J. ENGLISH, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 2285.
- (41) H. I. SCHLESINGER, N. W. FLODIN et A. B. BURG, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 1078.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.
Directeur : Conseil d'Administration de la S.C.F. Autorisation S 7

